

Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0001319576

WPI Acc no: 1977-58426Y/

Solid electrolytic capacitor - with electrolyte contg. conductive polymeric compsn. of vinyl pyridine contg. (7,7,8,8)-tetracyano-quinodimethane complex salt

Patent Assignee: NIPPON ELECTRIC CO (NIDE)

Patent Family: 1 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 52079255	A	19770704	JP 1975155276	A	19751225	197733	B

Alerting Abstract JP A

The capacitor comprises a solid electrolyte a conductive polymeric compsn. of polymer of vinyl pyridine or its deriv. contg. 70-95 wt. % of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) complex salt.

Specifically, a capacitor comprises a sintered Ta body with an anode terminal lead, a Ta oxide coating formed by anodically oxidising the sintered Ta body, a conductive polymeric compsn. layer formed on the Ta oxide coating, a graphite electrode, a conductive paste, a solder layer, an anode casing with a terminal lead and a sealing member of resin. The conductive polymeric compsn. layer is formed by immersing the body in an N,N dimethyl formamide soln. contg. 90 wt. % of N methylacridinium TCNQ complex salt and 10 wt. % of polytetravinyl pyridine, and drying it.

The capacitor has a high capacitance and an improved long term stability.

Basic Derwent Week: 197733

公開特許公報

昭52—79255

⑤Int. Cl.².
H 01 G 9/02
H 01 G 9/05

識別記号

⑥日本分類
59 E 32
59 E 312.3

庁内整理番号
6790—57
6790—57

④公開 昭和52年(1977)7月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤4固体電解コンデンサ

②特 願 昭50—155276

②出 願 昭50(1975)12月25日

⑦発 明 者 鈴木哲雄

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑦発 明 者 溝口勝大

東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内

⑦出 願 人 日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目33番1号

⑦代 理 人 弁理士 内原晋

明 細 書

発明の名称 固体電解コンデンサ

特許請求の範囲

7 0 乃至 9 5 直直多て7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン錯塩をビニルピリジンおよびその誘導体のいずれか一万の重合体に含有せしめた電導性重合体組成物を固体電解質に含むことを特徴とする固体電解コンデンサ。

発明の詳細な説明

本発明は重合体に7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(以下TONQと略す。)錯塩を含む電導性重合体組成物を固体電解質として含む固体電解コンデンサに関する。

従来、固体電解コンデンサの電解質である二酸化マンガンは、主に硝酸マンガンの熱分解により形成される。この時に加わる高熱および発生するカスのために酸化皮膜の損傷があり、これを修復するために潮濕変化、熱分解の操作を数回くり返

す必要がある。そのため、酸化皮膜を形成する電圧に比し、耐電圧は低下し、もれ電流が大きくなる。これらの欠点を補うために、高熱を付加せずに固体電解質を形成できる電導性重合体組成物を用いることが試みられている。その一例として特公昭44-15870に記載されているポリ4ビニルピリジウム-TONQ錯塩などの組成物が知られているが、この組成物の電導度の最高値は約 10^{-8} mho/cmであり、これらを固体電解コンデンサの電解質として用いた場合、電導度が不十分なためコンデンサの誘電損失が大きく、実用に供し得ない。また、特公昭44-16499に記載の組成物は、電導性を有するキノリウムなどのTONQ錯塩と、これを分散させる重合体より成ることを特徴としており、前記特公昭44-15870より電導度は高いが、固体電解コンデンサの電解質として用いた場合、酸化皮膜に対する密着性に劣るため、コンデンサとしての容量値は小さく、また熱的、経時的な安定性にも劣り、信頼性が低いため、実用に供し得ない。また特公昭50-

5

10

15

20

44460では、TONQ錯塩に対する重合体の割合を広い範囲に規定し、密着性、安定性の増大を計っているが、重合体としてポリビニルピロリドンを用いるかぎり、未だ固体電解コンデンサの電解質としては十分な密着性、安定性を備えることはできない。

またTONQ錯塩を固体電解コンデンサの電解質として使用する場合、材料とし満足できる電導度と安定性、密着性を兼ねてなえていなければならないことは言うまでもない。この他に、TONQ錯塩とそれを分散させる重合体の二成分から成る電導性重合体組成物の場合には両者が均一にまざりありために相互作用を行っていることが必要となる。一般にTONQ錯塩を重合体に分散させ溶液からフィルム形成すると、フィルム形成時にTONQ錯塩の結晶が成長、析出する。電子部品においては、材料の均一性が要求されるため、TONQ錯塩と重合体から成る電導性重合体組成物を電子部品に適用できるか否かは、結晶の析出をいかに押えらるかにかかっている。TONQ錯塩の結晶の析出を

押えるためには、TONQ錯塩と重合体との間に適度な相互作用を持つことが必要である。

しかし、TONQ錯塩と重合体の間で相互作用を有していると重合体組成比が大きい組成物では安定性に劣り、重合体の組成比を限定する必要がある。TONQ錯塩は、日本化学会誌1974号955頁記載のように水分、酸素によって劣化する。重合体の組成比が大きいとTONQ錯塩と相互作用を有する重合体が、水、酸素をも吸収し、一種の吸蔵の働きをするために劣化が促進されるものと考えられ、TONQ錯塩を分散させる重合体は吸蔵性の小さいものが好ましい。前述した特開昭50-44460記載のポリビニルピロリドンは水結性であり、これにTONQ錯塩を分散させた電導性重合体組成物は安定性に欠けているものである。

TONQ錯塩を重合体に分散させた電導性重合体組成物材料を固体電解コンデンサの電解質に適用すれば、①高熱を付加せずに電解質膜を形成できるので酸化皮膜の損傷がなく、補修のため簡便

酸化をくり返し行い必要がない。そのために定格電圧を従来の2〜8倍にできる。換言すれば内容積、同定格電圧のコンデンサを得るのに、形状を1/2〜1/3に小型化できる。②高耐圧のコンデンサを作製できる。③漏れ電流が小さい。この他④逆電圧印加に強い等、利点を有しているが、実際には上述した理由により実用化されていない。これは、従来のTONQ錯塩と重合体から成る電導性重合体組成物を用いると誘導体である酸化皮膜に対する何れかの破壊率が低く、十分な容量が出現しない、材料のハク離のために容量が経時的に減少するなどの欠点があるからである。これらの欠点は主に、TONQ錯塩と重合体との相溶性が悪く、均一な膜が出来ずTONQ錯塩の結晶が析出している、重合体が密着性に欠けている、などに起因している。

本発明の目的は、上述した従来の欠点を解決した容量出現率が大きく、経時的に安定した固体電解コンデンサを提供するものである。

本発明は、70乃至95重量%の7,7,8,8-

テトラシアノキノジメタン錯塩をビニルビリジンおよびその誘導体のいずれか一方の重合体に含有せしめた電導性重合体組成物を固体電解質に含むことを特徴とする固体電解コンデンサを提供するものである。

本発明による4ビニルビリジン、2ビニルビリジン等のビニルビリジンおよびその誘導体の重合体とTONQ錯塩とから成る電導性重合体組成物は密着性、安定性において固体電解コンデンサの電解質として充分使用に耐える特性を有している。特に、細い穴の細部にまで入りこみ密着性が良く、均一な電導性の膜を形成できることを特徴としていることから、Al、Ti等をエッチングした素子だけでなく焼結体素子に適用した場合にも高い破壊率を得ることが可能となった。

また、ビニルビリジンおよびその誘導体の重合体はTONQ錯塩と適度な相互作用を有しTONQ錯塩を有効に分散させ、N,N-ジメチルホルムアミド溶液からフィルムを形成するとTONQ錯塩の結晶の析出がおさえられる。ビニルビリジ

ン重合体のビリジン核が有する塩素原子は孤立電子対を持っており、電子の密度が高い。これに対し、TONQ分子の π 軌道は電子の密度が低く、相互に引き合う。いわゆる $\pi-\pi$ 型の電荷移動相互作用を有する。これが、ビニルビリジン重合体とTONQ錯塩とを結びつける適度な相互作用となる。この相互作用はビニルビリジンおよびその誘導体の重合体を用いることによって始めて発現するものであり、塩素含有重合体の中でも特に著しい効果を発現する。

したがって、ビニルビリジンの重合体にTONQ錯塩を分散させた本発明による電導性重合体材料を電解質として用いた場合には前述のように両者は適度な相互作用を有し、密着性にもすぐれているため、酸化皮膜に対する破壊率は90%以上になり、材料のハク離れもおさえられ、コンデンサの容量変化も充分小さくなる。したがって、コンデンサの諸特性の規格を十分に満足し、さらに、従来の二酸化マンガン電解質とする固体電解コンデンサと比較し、高耐圧、大容量化、低漏れ電流、

高耐逆電圧化が可能である。

本発明による固体電解コンデンサの構造の概略を第1図に示した。Ta, Al など弁作用を有する金属を陽極酸化し、酸化皮膜12上に電解質層18を形成する。さらに、グラファイト14、Agペースト15で導電を取り出し、ケース17に入れる。ただし、本発明の着眼点は電解質層にあり、その他の電極の取り出し方、ケース入れの方法等は一例を示しただけであり、第1図の如く規定するものではない。電極はAg以外の金属で取り出すこともでき、またケースをガラス封止することも可能である。さらに、ケース入れせずに、樹脂外装、モールド外装も可能である。

以下に実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

Ta 粉末の焼結体をリン酸水溶液中、100Vで陽極酸化する。N-メチルアクリジニウムTONQ錯塩とポリ4ビニルビリジンを所定の組成比で含有するN,Nジメチルホルムアミド溶液を調製し、電解質溶液とする。この電解質溶液に陽極酸化し

たTa素子を浸漬、乾燥する。この浸漬、乾燥の操作をくり返し、電解質層を形成し、グラファイト、銀ペーストを焼き付け、ケースに入れ樹脂封止し諸特性を測定したものを第1表に示す。

第 1 表

Nメチルアクリジニウム: ポリ4ビニルビリジン	Agペースト後		ケース入 後	
	0 MF	tan J %	0 MF	tan J %
40:60	0.607	1.81	0.228	2.58
50:50	0.667	1.67	0.873	2.01
60:40	0.788	1.68	0.585	1.58
70:30	0.889	1.58	0.708	1.01
80:20	0.890	1.51	0.848	0.91
90:10	0.980	1.52	0.902	0.88

ポリ4ビニルビリジンの含有量が増加するとAgペースト後の容量は減少する。

さらに、200℃以上の熱が加わるケース入の工程を経ると、ポリ4ビニルビリジンの含有量の多い試料では容量の減少がはなはたしく、誘電損

失も増大傾向にある。この他、重合体組成比が著すと、経時的な安定性にも劣るが、ビニルビリジンの重合体を25乃至5重量%に限定すればコンデンサの諸特性を規格内に十分に満足する。

実施例 2

ビニルビリジンの重合体を25乃至5重量%で含有したTONQ錯塩の電解質材料を用いた固体電解コンデンサを作成し、従来の二酸化マンガンおよび特開昭50-44460記載のポリビニルピロリドンより成る電導性重合体組成物をそれぞれ電解質とする固体電解コンデンサの特性と比較したものを第2表に示す。

N-メチルアクリジニウム-TONQ錯塩とポリ4ビニルビリジンを重量比で85:15含有するN,Nジメチルホルムアミド溶液を電解質溶液とするほかは、実施例1と全く同様の方法でコンデンサを作成し、試料1とする。また、ポリ4ビニルビリジンのかわりにポリ2ビニルビリジン、ポリビニルピロリドンを用いた他は全く同様の方法でコンデンサを作成し、それぞれ試料2、試料8

とする。さらに、全く同様なTa焼結体を用い、陽極酸化した素子を用い従来の二酸化マンガンを電解質とするコンデンサを試料4とし、それぞれの特性を測定した。ここで、 $\tan \delta$ はすべて120 Hzでの値である。

以下余白

表 2

試料	電解質材料	容量 μF	被覆率 %	$\tan \delta$	定格電圧 V	容量×定格電圧 $\mu F \cdot V$	漏れ電流 10 μA 以下 at 50V	定格電圧 V
1	Nメチルアクリリジン-9A, TCNQ /ポリビニルピロリドン=85/15	0.948	98.2	0.91	50	47.2	10 μA 以下 at 50V	40V以上
2	Nメチルアクリリジン-9A, TCNQ /ポリビニルピロリドン=85/15	0.956	94.5	0.98	50	47.8	10 μA 以下 at 50V	40V以上
3	Nメチルアクリリジン-9A, TCNQ /ポリビニルピロリドン=85/15	0.998	49.2	1.07	50	24.9	0.1 μA 以下 at 50V	40V以上
4	二酸化マンガ	0.998	98.7	1.02	25	25.0	10 μA 以下 at 25V	10V以上

第2表に示したように、本発明によるビニルビリジンの重合体を用いた試料1および試料2では被覆率が高く、従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサに近い値を示しているのに対し、特開昭50-44480記載のポリビニルピロリドンを用いると被覆率は50%にも達しなかった。ここで得られた値は、TONQ錯塩は異なるが、同様にポリビニルピロリドンを用いた25回 Electronic Components Conferenceの要旨集 Proceedings 1975, 77頁記載の100V品の被覆率とほぼ一致することから、本来、ポリビニルピロリドンを用いると被覆率が上りにくいものと考えられる。ビニルビリジンの重合体で被覆率が高いのは、TONQ錯塩の結晶が析出しにくく、密着性に富んだ良好な膜を作り出しというすぐれた特性を持っているためである。第2図に容量、 $\tan \delta$ の温度特性を示した。

図中、1, 2, 3 はそれぞれ試料1, 試料2, 試料3を示している。ここで見られるように、ポリビニルピロリドンを用いた試料3は容量、 $\tan \delta$

ともに変化が非常に大きい。一般に被覆率が小さいと容量、 $\tan \delta$ の変化が小さく、被覆率が小さいということは単に容量が小さくなるだけでなく、他の特性にも悪い影響をおよぼす。第3図には容量、 $\tan \delta$ の85℃、50V印加時における経時変化を示した。図中1, 2, 3は第2図と同様である。ビニルビリジンの重合体を用いた試料1, 2はともに試料3より容量および $\tan \delta$ の変化が小さい。これは本発明のTONQ錯塩およびビニルビリジンの重合体より成る電導性重合体組成物が、従来の電導性重合体組成物に比較し密着性、安定性ともにすぐれていることを示している。

従来の固体電解コンデンサでは電解質である二酸化マンガンを誘導マンガンの熱分解により形成するために高熱が付加される。そのために酸化反応が頻発し、これを修復するために陽極酸化を行い、再び熱分解を行う。この工程を数回くり返し、その度に陽極酸化電圧を下げなければならない。したがって、最初の陽極酸化電圧が100Vであっても、定格電圧は25Vになる。これに対し、

本発明の試料 1, 2 では陽極酸化電圧まで耐電圧し、しかもエージングを行うと漏れ電流がさらに小さくなる性質を有するので、充分な安全性を考へても定格電圧を 50V にすることができる。容量×定格電圧の値をとると試験 1, 2 は、試料 4 ののはば 2 倍の値となる。すなわち、本発明の固体電解コンデンサは従来の二酸化マンガン電解質とする固体電解コンデンサに比べ同じ形状に対し 2 倍の容量を得ることができる。また、定格電圧を陽極酸化電圧に近づけることができるので、高耐圧の固体電解コンデンサを作成することが可能である。また同じ理由から本発明の試料 1, 2 は漏れ電流が小さく、逆耐電圧も高い。以上のように、本発明の固体電解コンデンサは従来の二酸化マンガン電解質とするコンデンサと比較し、種々のすぐれた点を有している。

なお上述した各実施例は固体電解質として本発明による電導性重合体組成物を単独で用いた場合について示した。かかる実施例に本発明は限定されるものではなく、例えば二酸化マンガン等の

無機電解質層を形成したのち本発明による有機電解質層を形成した多層の固体電解質を用いた場合にも本発明は有効なことは勿論である。また本発明はビニルピリジンの重合体とビニルヒリジンの誘導体の重合体との両方を用いてこれらに TONQ を含有させても良いのは勿論である。

図面の簡単な説明

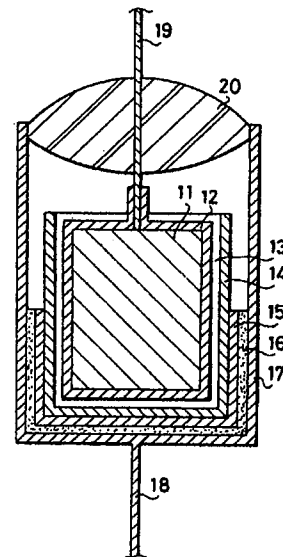
第 1 図は本発明による固体電解コンデンサの一例を示す断面図である。第 2 図は固体電解コンデンサの温度特性を示す図であり、第 3 図は固体電解コンデンサの経時的特性 1 は試料 1, 2 は試料 2, 8 は試料 3 の場合につきそれぞれ 50V, 80V において示す図である。

図中の符号

11 …… Ta, Al 等の金属蒸着体。 12 …… 酸化皮膜。 13 …… TONQ 溶媒およびビニルピリジンの重合体より成る電導性重合体組成物。 14 …… グラファイト。 15 …… 導電ペースト。 16 …… 半田。 17, 18 …… ケースおよび陽極。

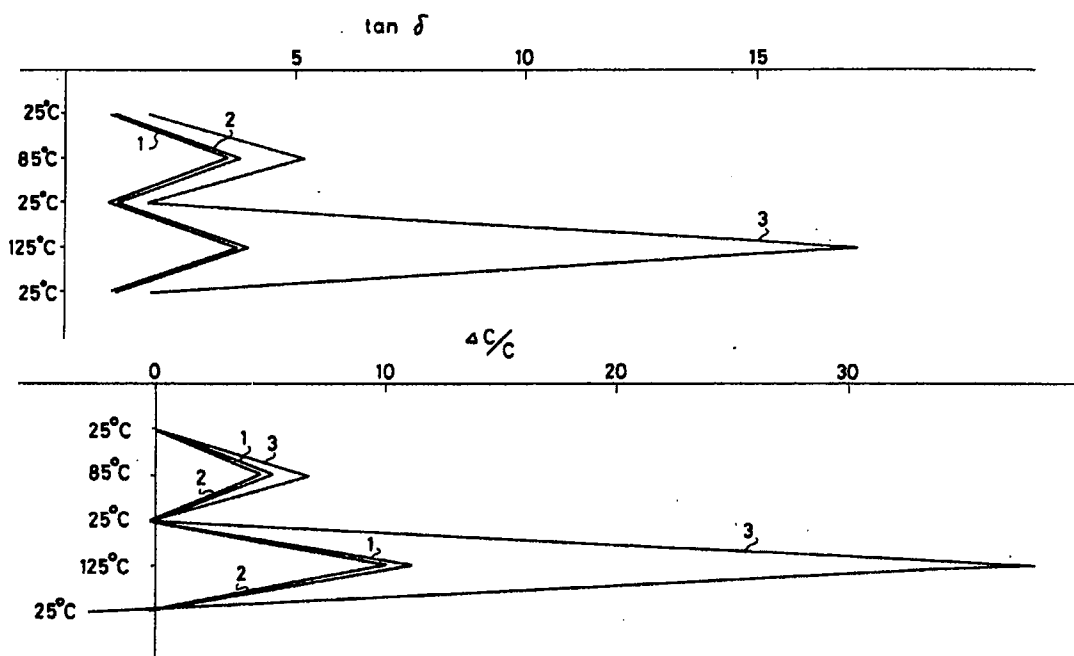
19 …… 陽極。 20 …… 封口樹脂。

代理人 井理士 内 原 貞



第 1 図

★2図



★3図

